

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-255247
 (43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.CI.

B41M 5/26

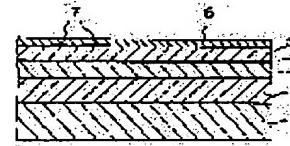
(21)Application number : 05-075099
 (22)Date of filing : 10.03.1993

(71)Applicant : KYODO PRINTING CO LTD
 (72)Inventor : OGAWA TATSUYA
 OSAWA HARUHIKO

(54) REVERSIBLE HEAT SENSITIVE RECORDING MEDIUM

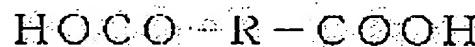
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a reversible heat sensitive recording medium which is provided with a heat sensitive recording layer whose clarifying temperature range is extended drastically and moved to a high-temperature side and has high practical use, by a method wherein the heat sensitive recording layer constituted of paints comprised of a resin matrix, specific dicarboxylic acid, specific ester and an organic solvent is provided.



CONSTITUTION: In a reversible heat recording medium, a magnetic layer 2, smooth layer 3, metallic vapor decomposition layer 4, heat sensitive recording layer 5 and wear-resistant protective layer 6 are formed on one surface of a base 1 in this order and a printing layer 7 is formed on the heat sensitive recording layer at need.

The heat sensitive recording layer 5 is constituted of paints comprised of a resin matrix, dicarboxylic acid represented by formula I, ester represented by formula II and an organic solvent. Provided that, in the formula I, R is an alkyl group. In the formula II R1 is at least 10C alkyl group. R2 is the alkyl group.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-255247

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.
B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 41 M 5/ 18

101 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-75099

(22)出願日

平成5年(1993)3月10日

(71)出願人 000162113

共同印刷株式会社

東京都文京区小石川4丁目14番12号

(72)発明者 小川 達也

東京都文京区小石川四丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(72)発明者 大澤 晴彦

東京都文京区小石川四丁目14番12号 共同
印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 山下 穣平

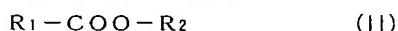
(54)【発明の名称】 可逆性感熱記録媒体

(57)【要約】

【構成】 塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体のような樹脂母材と、下記の一般式



(式中、Rはアルキル基である。)で表されるジカルボン酸と、下記の一般式

(ここでR₁は炭素数10以上のアルキル基、R₂はアルキル基である)で表されるエステルと、溶媒とからなる塗料を用いて形成された感熱記録層を備えている可逆性感熱記録媒体。【効果】 感熱記録層を透明化するための温度領域の大
幅な拡大と高温度化が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)樹脂母材と、
(B)下記一般式(I)



(式中、Rはアルキル基である)で表されるジカルボン酸と、

(C)下記一般式(II)



(式中、R₁は炭素数10以上のアルキル基、R₂はアルキル基である)で表されるエステルと、

(D)有機溶媒と、からなる塗料で構成された感熱記録層を備えていることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【請求項2】前記ジカルボン酸が、セバシン酸、ドデカン二酸、ペンタデカン二酸、および1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸からなる群から選ばれたものである請求項1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項3】前記エステルが、ステアリルステアレート、ステアリルベヘネート、ベヘニルステアレートおよびベヘニルベヘネートからなる群から選ばれたものである請求項1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項4】前記塗料が、主鎖の任意の位置に2箇以上のヒドロキシル基を有する炭素原子数14以上のヒドロキシル基置換脂肪酸を含有している請求項1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項5】前記ヒドロキシル基置換脂肪酸が、ジヒドロキシベヘン酸、ジヒドロキシステアリン酸、トリヒドロキシステアリン酸、およびテトラヒドロキシステアリン酸からなる群から選ばれたものである請求項4に記載の可逆性感熱記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可逆性感熱記録媒体に関する、とくに温度の変化により透明度を変化させることで所望の文字、数字、記号、パターン等(以下「文字等」と記す)を可逆的に書き込むことが可能な可逆性感熱記録媒体に関する。本発明の感熱記録媒体は、たとえば各種のプリペイド方式の磁気カードの磁気記録内容に対応した文字等を印字して、磁気記録内容を目視可能とする用途に有效地に利用できる。

【0002】

【従来の技術】感熱記録媒体において、可逆性感熱記録塗料で構成された感熱記録層は、外部から熱を加えられたときに、その温度に応じて、透明な状態から白濁状態までの範囲でその光透過性を変え、冷却後にはその状態を保持する性質をもつて、文字等を書換え可能に書き込むことができる。このような可逆性感熱記録材料として、たとえば特開昭63-39378号、特開昭63-130380号、特開平1-123788号公報等に記載されたものが知られている。

【0003】これら公知の可逆性感熱記録塗料は、基本

的には、

- (1)樹脂母材
- (2)高級脂肪酸
- (3)有機溶媒

の3成分からなっている。

【0004】樹脂母材としては、一般に塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体が使用されている。また高級脂肪酸としては、炭素数16~24程度の脂肪酸、たとえばステアリン酸あるいはベヘン酸が多く用いられている。有機

溶媒は、高級脂肪酸を溶解し得るもので、一般的にはテトラヒドロフラン(THF)が使用される。

【0005】また特開平2-1363号公報には、樹脂母材、高級脂肪酸、有機溶媒からなる塗料にジカルボン酸を添加することにより、透明化させる際の加熱温度範囲が従来より高くなり、しかもその温度範囲が広くなることが示唆されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のような可逆性感熱記録媒体において、文字等を記録し、もしくは消去す

る動作は、実際にはサーマルヘッドによる熱印字で行われるのがふつうであるが、通常のサーマルヘッドの印字時における温度を狭い範囲に厳格に維持することは容易でないので、感熱記録層を構成している可逆性感熱記録塗料の特性として、透明化するのに必要な温度の範囲ができるだけ広いことが望まれる。

【0007】

前述の特開平2-1363号公報の発明は、この温度の範囲の拡大と高温側への移行を目指すものであるが、透明化の達成される温度範囲は約12℃程度、その上限は80℃前後で、いずれも十分なものとは

いえず、透明化温度範囲のさらなる拡大および高温側への移行が望まれている。しかし従来の高級脂肪酸を主成分とする可逆性感熱記録塗料では、透明化温度範囲の拡大ならびに高温化に限界があった。

【0008】本発明は、常温から所定の温度に加熱する過程で透明になり、ついで常温に戻しても透明を維持できる温度の範囲、すなわち透明化温度範囲を大幅に拡大し、しかも高温側へ移行させた感熱記録層を備えた、実用性の高い可逆性感熱記録媒体を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による可逆性感熱記録媒体は、(A)樹脂母材と、(B)下記一般式(I)



(式中、Rはアルキル基である)で表されるジカルボン酸と、(C)下記一般式(II)



(ここでR₁は炭素数10以上のアルキル基、R₂はアルキル基である)で表されるエステルと、(D)有機溶媒と、からなる塗料で構成された感熱記録層を備えていることを特徴とする。

【0010】すなわち本発明において、感熱記録層が、その主要成分として、上記の一般式(I)および(II)でそれぞれ表されるジカルボン酸およびエステルを含有していることが重要である。

【0011】従来から使用されている高級脂肪酸に代えて、前記のような特定のジカルボン酸を使用することによって、透明化温度範囲が拡大し、しかも高温度化することが実験により実証された。このように性能が向上する理由は十分には明らかにされていないが、一般的な高級脂肪酸と比較して、前記のジカルボン酸は融点が高く、このため加熱されたときに溶解する温度が高く、しかも広い温度範囲で溶解状態を保つことによると推測される。

【0012】しかしへジカルボン酸単独では、透明領域と白濁領域の視覚的コントラストがほとんど得られず、このままでは文字等の記録は不可能である。本発明では、前記のジカルボン酸と前記エステルとを組み合わせて使用することで、白濁状態での濃度すなわち白色度が著しく上昇して良好な視覚的コントラストが得られ、文字等の可逆的な記録が可能となる。また同時に、加熱時に透明化状態を保つ温度範囲の大幅な拡大および透明化温度の高温度化が達成される。

【0013】好適なジカルボン酸としては、上記一般式(I)のRの部分にあたる主鎖の炭素原子数が24以下のものが望ましく、具体的には、セバシン酸、ドデカン二酸、ペントダデカン二酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸が挙げられる。これらの物質の融点は約100°C以上である。

【0014】また好ましいエステルは、ステアリルステアレート、ステアリルベヘネート、ベヘニルステアレート、ベヘニルベヘネート等である。

【0015】ジカルボン酸に対するエステルの添加量にとくに制限はないが、実験の結果によれば、ジカルボン酸：エステルの比が重量で1:2~1:100、好ましくは1:2~1:50の範囲になるように添加したときに良好な結果が得られた。

【0016】また本発明において、前記エステルは白濁状態の濃度すなわち白色度を上昇させ、良好なコントラストを得るために必要不可欠なものであるが、融点が75°C以下と比較的低いために、ジカルボン酸に対する混合比を増すにつれて透明化温度範囲がわずかながら徐々に下がる傾向がある。この温度範囲の低下も実用上問題になるほどではなく、本発明の目的に適合するが、もし必要であれば、主鎖の任意の位置に2箇以上のヒドロキシル基を有し、炭素原子数14以上のヒドロキシル基置換脂肪酸を含有することにより、前記エステルの混合比を低く抑えた場合でも、透明化温度範囲を高く保持しながら、透明領域と白濁領域のコントラストを向上させることができる。

【0017】このように主鎖に2箇以上のヒドロキシル

基を有する炭素原子数14以上のヒドロキシル基置換脂肪酸を含有させることで、透明化する温度範囲が高温域で保持される理由は、この誘導体の融点が約100°C前後と高いこと、および透明化温度まで加熱されたときに、広い温度範囲で溶解状態を保つことができることによると推測される。またこれらの物質は、樹脂母材に対する相溶性が高いので、樹脂母材中に多く含有させることができ、とくに広い透明化温度範囲が望まれる場合に好適である。しかしヒドロキシル基置換脂肪酸の炭素原

10 子数14未満のものでは、融点が低いため、透明化温度範囲が狭くなってしまい、実用的でない。本発明において、好適なヒドロキシル基置換脂肪酸の例は、ジヒドロキシベヘン酸、ジヒドロキシステアリン酸、トリヒドロキシステアリン酸、およびテトラヒドロキシステアリン酸を包含する。具体的には、13, 14-ジヒドロキシベヘン酸、9, 10-ジヒドロキシステアリン酸、9, 10, 12-トリヒドロキシステアリン酸、および9, 10, 12, 13-テトラヒドロキシステアリン酸が挙げられる。

20 【0018】また樹脂母材としては、通常の可逆性感熱記録塗料に使用されている物質、たとえばポリ塩化ビニル、あるいは塩化ビニルと塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリルまたはポリエステルの1種または2種以上との共重合体等を使用することができる。中でも、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂（たとえばユニオンカーバイド社製商品名「VMCH」）は有効に使用できる。

【0019】本発明による記録媒体における感熱記録層の加熱温度と光透過度との関係を図1に示す。

30 【0020】図1において、感熱記録層がT1~T2の範囲の温度に加熱され、ついでT0（常温）まで冷却されたとすると、最も高い透明度を有する（A→B→C→F）。つぎにこの層がT3以上の高い温度まで加熱されたのちT0まで冷却されると、透明度の最も低い白濁した状態となる（F→C→D→E→A）。またT0~T1までの間、またはT2~T3までの間の温度に加熱した後T0まで冷却した場合には、加熱時の温度に対応して変化する透明度をもつ（A→B→GまたはF→C→D→G）。そしてこの透明度の変化は可逆的であり、加熱および冷却を繰り返す毎に所望の透明度を得ることができる。

40 【0021】このT1~T2の温度範囲が、前述の透明化温度範囲に相当し、本発明によれば、この透明化温度範囲が大幅に拡大されるとともに高温度化される。

【0022】

【実施例】以下に本発明の一実施例による可逆性感熱記録媒体を、磁気カードに適用した場合について図面を参考しながら説明する。

50 【0023】図2において、基材1の一方の表面に、磁

性層2、平滑層3、金属蒸着層4、感熱記録層5、および耐摩性の保護層6がこの順序で形成されている。なお感熱記録層5と保護層6との間、または保護層6上に、必要に応じて任意の視覚的記号またはパターンを形成するための印刷層7を設けてもよい。

【0024】基材1としては、たとえばポリエチレンテレフタレート、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルおよびポリカーボネート等の合成樹脂シート、あるいは合成紙等を用いることができる。

【0025】平滑層3は、この上に形成される金属蒸着4の層表面が鏡面となるために適度な平滑性を与えるものである。この例では、紫外線硬化型樹脂（大日本インキ化学工業製「C7-164」）を磁性層2上に塗布した後、紫外線を照射して硬化させて形成した厚さ2～4μmのものである。

【0026】金属蒸着層4は、アルミニウム、スズ等の金属を蒸着により数百オングストローム、好ましくは300～400オングストロームの厚さに形成され、その上に形成される感熱記録層5の文字等の情報を反射光で見やすくするものである。

【0027】保護層6は、磁気カードの表面を保護するためのもので、たとえばセルロース系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂等の耐摩耗性および耐熱性の良好な材料によって形成される。これらの樹脂には、可塑剤としてフタル酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル等を添加することができ、また滑性を付与するものとして、低分子ポリエチレン、オレイルアマイド、ステアリルアマイド、シリコーン等を添加することができ。さらに塗料として塗布する際には、他の層を侵すことのない溶剤を使用することが必要であり、たとえばグリコールエーテル系やアルコール系等の溶剤から適宜選択するのが好ましい。

【0028】なお、使用する溶剤の量を少なくするために、アクリル系、エポキシ系、ポリエステル系等の紫外線硬化型樹脂や電子線硬化型樹脂を用いることもできる。

【0029】この保護層6の厚さは、たとえば10μm以下、好ましくは1～5μm程度である。

【0030】感熱記録層5は、前述の樹脂母材、ジカルボン酸、エステルを主体とする混合物に、必要に応じて前記のヒドロキシル基置換脂肪酸を添加したのち、有機

溶媒を加えて溶解させるか、またはボールミル中で30分間程度分散させ、次にたとえばワイヤーバーを用いて適当な厚さに塗布し、乾燥することにより形成することができる。

【0031】（実験例1）本発明の効果を実証するための実験を行った。なお、以下において、部は重量部であり、温度の単位は℃である。

【0032】まず、1, 18-オクタデカメチレンジカルボン酸に対して重量比で種々の割合でステアリルステアレートを添加し、その合計とVMCHとが重量比で1：2になるように使用し、その10部に対して100部のTHFを加えて攪拌溶解させて塗料とした。

【0033】この塗料を用いて、ポリエチレンテレフタレート基材上に形成されたアルミニウム蒸着層の上に、ワイヤーバーにより厚さ約4μmの塗膜を形成した。

【0034】この塗膜について、その透明化温度範囲を測定し、その結果を下の表1に示す。

【0035】透明化温度の測定は、試料をオープン内で加熱して感熱記録層を白濁化したのち、熱傾斜試験機（東洋精機製、TYPE-HG100）を使用して、52℃から2℃ずつ温度を上昇させ、透明状態を維持した温度範囲を測定することにより行なわれた。また反射型濃度計（マクベス社製、RD-918）を使用して、試料表面の透明部分と白濁部分の濃度（Optical Dencity、「O.D.」と記す）を測定し、その結果もあわせて表1に示す。

【0036】（実験例2）実験例における試験において、1, 18-オクタデカメチレンジカルボン酸に換えてドデカン二酸を使用した以外は同様に操作して得た可逆性感熱記録層について、その透明化領域の温度を測定した。その結果を下の表1に示す。

【0037】（実験例3）1, 18-オクタデカメチレンジカルボン酸2部に対して、5部のステアリルステアレートと15部のVMCHを使用し、これに種々の割合で13, 14-ジヒドロキシベヘン酸を添加し、この混合物に対して150部のTHFを加えて攪拌溶解させて塗料とした。

【0038】この塗料を用い、実験例1と同様に操作して得た可逆性感熱記録層について、その透明化領域の温度を測定した。その結果を下の表2に示す。

【0039】

【表1】

		ジカルボン酸化合物：ステアリルステアレート						
		1:1	1:2	1:5	1:10	1:20	1:50	1:100
実験例	透明化温度域	68-88	72-90	72-106	64-104	64-100	64-90	64-80
	透明時のO.D.	0.84	1.53	1.55	1.58	1.68	1.54	1.30
	白濁時のO.D.	0.31	0.26	0.24	0.21	0.21	0.21	0.21
実験例	透明化温度域	62-88	64-98	64-112	62-110	62-98	62-86	62-74
	透明時のO.D.	1.02	1.11	1.56	1.48	1.50	1.25	0.64
	白濁時のO.D.	0.44	0.35	0.30	0.24	0.25	0.28	0.30

上の表1から、実験例1および実験例2とともに透明化領域の温度範囲が30°C~40°Cもしくはそれ以上あり、温度範囲が大幅に拡大していることが明らかである。また、その温度範囲の上限も100°C~110°C付近のものが得られており、温度範囲が大幅に高くなっていることも明らかである。とくにジカルボン酸とエステルの比*

*が1:2~1:50のときは透明化温度範囲が高温化し、しかもコントラストも優れているという顕著な効果が得られることが明らかである。
【0040】
【表2】

		ジヒドロキシ化合物添加量(重量部)			
		0	0.5	1	1.5
実験例	透明化温度域	66-104	62-102	62-104	62-106
	透明時のO.D.	1.38	1.38	1.39	1.56
	白濁時のO.D.	0.35	0.40	0.29	0.34

上の表2から、ジヒドロキシカルボン酸を添加することにより、エステルの添加量を増すことなく、白濁時と透明時のコントラストが向上し、しかも透明領域の温度範囲は高温域に保たれていることが明らかである。

【0041】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、感熱記録媒体の可逆性感熱記録層を形成するための塗料として、樹脂母材と、下記一般式



(式中、Rはアルキル基である)で表されるジカルボン酸と、



(ここでR₁は炭素数10以上のアルキル基、R₂はアルキル基である)で表されるエステルと、前記ジカルボン酸に対する溶媒とを主要成分とする塗料を使用することにより、この感熱記録層を透明化させるための温度範囲

の大幅な拡大と高温化が可能となる。

【0042】さらにこの塗料に、ヒドロキシル基を分子内に2以上有する炭素原子数14以上のヒドロキシル基置換脂肪酸を添加した場合には、前記エステルの混合比を増すことなく、透明領域と白濁領域のコントラストが向上し、しかも透明化温度範囲が高温域に保持される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁気記録媒体に用いられた可逆性感熱記録層の加熱温度と透明度との関係を示すグラフ。

【図2】本発明の一実施例による感熱記録媒体の部分縦断面図。

【符号の説明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 基材 |
| 2 | 磁性層 |
| 3 | 平滑層 |
| 4 | 金属蒸着層 |

(6)

特開平6-255247

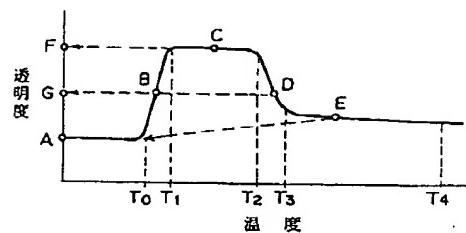
9

- 5 感熱記録層
6 保護層

- 7 印刷層

10

【図1】



【図2】

